

10/528607

PCT/JP2004/007206

20.5.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

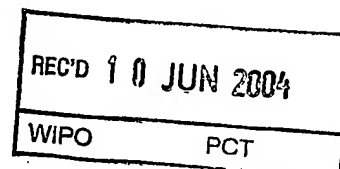
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 5月22日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-144700
[ST. 10/C]: [JP2003-144700]

出 願 人
Applicant(s): 東京応化工業株式会社

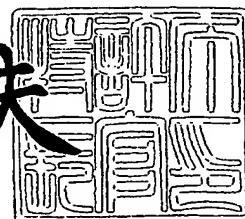


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 J11139A1

【提出日】 平成15年 5月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/022

【発明の名称】 化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物およびレジストパターン
の形成方法

【請求項の数】 6

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業
株式会社内

 【氏名】 中川 裕介

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業
株式会社内

 【氏名】 秀坂 慎一

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業
株式会社内

 【氏名】 丸山 健治

【特許出願人】

 【識別番号】 000220239

 【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100106909

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 棚井 澄雄

【代理人】

【識別番号】 100064908

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100106057

【弁理士】

【氏名又は名称】 柳井 則子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0117103

【プルーフの要否】 要

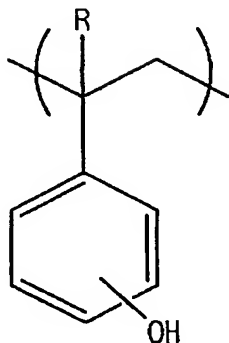
【書類名】 明細書

【発明の名称】 化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物およびレジストパターン
の形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 下記一般式 (I)

【化 1】



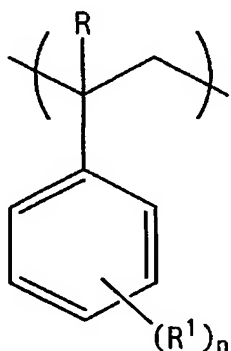
...(I)

(式中、Rは水素原子またはメチル基を表す。)

で表される構成単位 (a 1) と、

下記一般式 (I I)

【化 2】



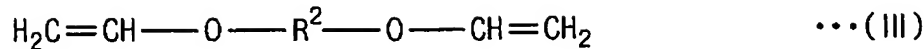
...(II)

(式中、Rは水素原子又はメチル基を表し、R¹は炭素数1～5のアルキル基を表し、nは0または1～3の整数を表す。)

で表される構成単位 (a 2) とを有するアルカリ可溶性樹脂、

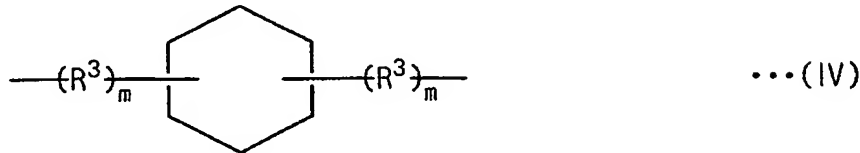
(B) 下記一般式 (I I I)

【化3】



[式中、 R^2 は、置換基を有していてもよい炭素原子数1～10のアルキレン基、または下記一般式 (IV)]

【化4】



(式中、 R^3 は、置換基を有していてもよい炭素原子数1～10のアルキレン基を示し、 m は0または1を表す。)

で表される基のいずれかを示す。]

で表される化合物、

(C) 放射線の照射により酸成分を発生する化合物、

及び有機溶剤、

を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項2】 前記(A)成分が、前記構成単位(a1)と、前記構成単位(a2)とからなることを特徴とする請求項1に記載の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項3】 前記(A)成分中の前記構成単位(a2)が1～20モル%であることを特徴とする請求項2に記載の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項4】 前記(C)成分がi線(365nm)の照射により酸成分を発生する化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項5】 さらに(D)塩基性化合物を前記(A)成分100質量部に對し、0.01～5質量部配合してなる請求項1～4のいずれか一項に記載の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項 6】 (i) 基板の上に、請求項 1～5 のいずれか一項に記載のポジ型ホトレジスト組成物を塗布し、加熱処理を行って膜厚 1.5～7.0 μm のレジスト層を形成する工程と、

(ii) 選択的露光を行う工程と、

(iii) PEB（露光後加熱処理）を行う工程と、

(iv) アルカリ水溶液による現像処理を行ってレジストパターンを形成する工程、

とを有することを特徴とする、レジストパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物およびレジストパターンの形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

従来のノボラック－ナフトキンンジアジド系レジストは、高耐熱性のレジスト組成物を調整しようとした場合、高分子量のアルカリ可溶性樹脂（具体的にはノボラック樹脂）を用いる手法が一般的にとられていた。また高感度化をする場合には、低分子量の樹脂を用いる手法がとられていた。

しかし、感度と耐熱性の両立は困難で、高分子量の樹脂を用いると感度劣化を生じる傾向があり、例えば、高感度化が求められる TFT 用レジストへの応用は困難であった。

また、1.5～7.0 μm 程度の厚膜レジストの分野や低温ポリシリコンを基板に用いるシステム LCD の分野ではインプラ工程における耐熱性が厳しく求められるため、感度を損なうことなく（むしろ高感度で）、耐熱性に優れたレジスト材料が求められる。

【0003】

これに対して、ノボラック樹脂等の側鎖に水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂と、特定の架橋剤と、酸発生剤を含有する化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物

が提案されている（例えば下記特許文献1、2参照）。

この化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物は、従来のi線ノボラック系のレジストに比し安価で、しかも高耐熱性、高感度化、高解像性のレジストであることから、特に高耐熱、高感度が望まれる厚膜レジスト（例えば1.5～7.0 μ m）の分野や、システムLCDの分野への応用が期待できる。

しかしながら、特にライン状のレジストパターン（ラインパターン）を形成した場合、当該ラインパターンを上部より観察すると、波うち現象が見られる傾向にあることから、その改善が求められる。

【0004】

したがって、本発明においては、高感度、高耐熱性及び高解像性（高コントラスト）であって、波うち現象を抑制できる化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物およびレジストパターンの形成方法を提供することを課題とする。

【0005】

【特許文献1】

特開平6-148889号公報

【特許文献2】

特開平6-230574号公報

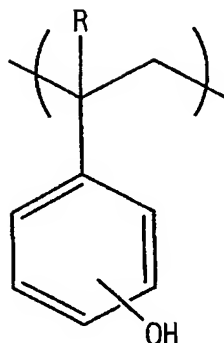
【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、鋭意検討した結果、以下の解決手段により前記課題が解決できることを見出し、本発明を完成させた。

第1の発明は、（A）下記一般式（I）

【化5】



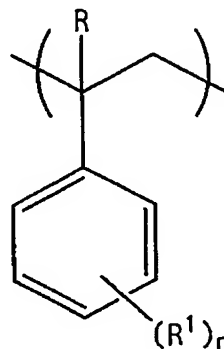
... (I)

(式中、Rは水素原子またはメチル基を表す。)

で表される構成単位 (a 1) と、

下記一般式 (I I)

【化6】



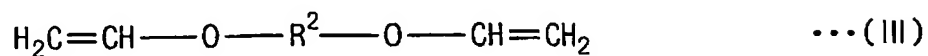
... (II)

(式中、Rは水素原子又はメチル基を表し、R¹は炭素数1～5のアルキル基を表し、nは0または1～3の整数を表す。)

で表される構成単位 (a 2) とを有するアルカリ可溶性樹脂、

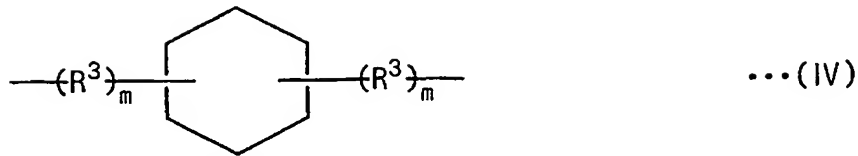
(B) 下記一般式 (I I I)

【化7】



[式中、R²は、置換基を有していてもよい炭素原子数1～10のアルキレン基、または下記一般式 (I V)

【化 8】



(式中、R³は、置換基を有していてもよい炭素原子数1～10のアルキレン基を示し、mは0または1を表す。)

で表される基のいずれかを示す。]

で表される化合物、

(C) 放射線の照射により酸成分を発生する化合物、

及び有機溶剤、

を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物である。

第2の発明は、前記(A)成分が、前記構成単位(a1)と、前記構成単位(a2)とからなることを特徴とする第1の発明の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物である。

第3の発明は、前記(A)成分中の前記構成単位(a2)が1～20モル%であることを特徴とする前記第2の発明の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物である。

第4の発明は、前記(C)成分がi線(365nm)の照射により酸成分を発生する化合物であることを特徴とする前記第1～3のいずれかの発明の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物である。

第5の発明は、さらに(D)塩基性化合物を配合してなる前記第1～4のいずれかの発明の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物である。

第6の発明は、(i)基板の上に、本発明のポジ型ホトレジスト組成物を塗布し、加熱処理を行って膜厚1.5～7.0μmのレジスト層を形成する工程と、

(ii)選択的露光を行う工程と、

(iii)PEB(露光後加熱処理)を行う工程と、

(iv)アルカリ水溶液による現像処理を行ってレジストパターンを形成する工程、

とを有することを特徴とする、レジストパターンの形成方法である。

なお、ここで「構成単位」とは、ポリマー中の繰り返し単位（ポリマーの原料であるモノマーから誘導される単位）のことである。

【0007】

【発明の実施の形態】

（化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物）

- ・ （A）成分
- ・ 構成単位（a1）

構成単位（a1）において、Rは、水素原子又はメチル基であり、水素原子であることが好ましい。

水酸基の位置は、o-位、m-位、p-位のいずれでもよいが、容易に入手可能で低価格であることからp-位が好ましい。

構成単位（a1）は、（A）成分中、50～99モル%、好ましくは70～90モル%が好ましい。99モル%以下とすることにより構成単位（a2）の量が少なすぎて本発明の効果が得られなくなるのを防ぐことができる。50モル%以上とすることにより、アルカリ水溶液への溶解性の制御が容易となる。

【0008】

- ・ 構成単位（a2）

前記Rは、水素原子又はメチル基であり、水素原子であることが好ましい。

前記R¹は、炭素数1～5の直鎖又は分岐状アルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられる。工業的にはメチル基又はエチル基が好ましい。

前記nは、0または1～3の整数である。これらのうち、nは0または1であることが好ましく、特に工業上0であることが好ましい。

なお、nが1～3である場合には、R¹の置換位置はo-位、m-位、p-位のいずれでもよく、さらに、nが2または3の場合には、任意の置換位置を組み合わせることができる。

【0009】

（A）成分中、構成単位（a2）は、1～30モル%、好ましくは5～15モ

ル%である。1モル%以上とすることにより、本発明の効果を向上させることができる。さらに焦点深度幅特性、リニアイティ〔同一露光条件（レチクル上のマスク寸法は異なるが露光量が同じ条件）で露光した場合にレチクル上の異なるマスク寸法に対応したレジストパターンを精度良く再現する特性〕も良好となる。30モル%以下とすることにより、構成単位（a1）とのバランスの点から、アルカリ水溶液への溶解性の制御が容易となる。

【0010】

（A）成分は、構成単位（a1）、（a2）以外の他の構成単位を含んでいても良い。

構成単位（a1）、（a2）と共重合可能な他の構成単位としては、レジスト組成物に用いられるものであれば特に限定されず、例えばアクリル酸またはメタクリル酸等から誘導される構成単位が挙げられる。

【0011】

なお、効果の点からは、（A）成分のうち、構成単位（a1）と構成単位（a2）の合計が80モル%以上、好ましくは90モル%以上（100モル%が最も好ましい。）であることが望ましい。

（A）成分が構成単位（a1）と（a2）のみからなる場合の構成単位（a1）と（a2）との構成比は、99：1～80：20（モル比）、特には95：5～85：15（モル比）が好ましい。

（A）成分としては、1種または2種以上の材料を用いることができる。

【0012】

（A）成分の質量平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）によるポリスチレン換算の質量平均分子量）は、例えば1000～2000、特には2000～5000であることが好ましい。

なお、アルカリ可溶性樹脂としては、当該（A）成分以外のものも用いることができる。（A）成分以外のアルカリ可溶性樹脂としては、レジスト組成物に用いられるものであれば特に限定されず、例えばノボラック樹脂などが挙げられる。

【0013】

本発明の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物において、(A)成分の配合量は塗布性の得られる濃度、粘度であれば特に限定するものではない。

【0014】

・(B)成分

(B)成分は架橋剤である。

したがって、前記工程(i)において、基板に化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物を塗布し、加熱すると、(A)成分の側鎖の水酸基は(B)成分のビニル基と反応し、架橋構造を形成する。そして、これにより、化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物はアルカリ水溶液に対して難溶性となる。

そして、前記工程(iii)において露光し、露光部において(C)成分から酸成分が発生すると、この酸成分の作用によって上記架橋構造が解裂し、化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物はアルカリ水溶液に対して可溶性に変化する。

【0015】

なお、(A)成分と(B)成分との比率は、アルカリ水溶液に対して難溶性とし、さらに酸成分の作用により可溶性となる特性を付与する点等から、(A)成分100質量部に対して(B)成分が1～30質量部、好ましくは1～20質量部とされる。

【0016】

前記一般式(III)において、 R^2 は置換基を有していてもよい、炭素原子数1～10の分岐鎖状、直鎖状のアルキレン基、または前記一般式(IV)で表されるものである。なお、当該アルキレン基は主鎖に酸素結合(エーテル結合)を含んでいても良い。一般式(IV)中、 R^3 も、置換基を有していてもよい、炭素原子数1～10の分岐鎖状、直鎖状のアルキレン基であり、当該アルキレン基は、主鎖に酸素結合(エーテル結合)を含んでいても良い。 R^2 としては、 $-C_4H_8-$ 、 $-C_2H_4OC_2H_4-$ 、 $-C_2H_4OC_2H_4OC_2H_4-$ 、及び一般式(IV)で表されるもの等が好ましく、中でも一般式(IV)で表されるものが好ましく、特に R^3 の炭素数が1で、mが1のものが好ましい。

(B)成分は、1種または2種以上混合して用いることができる。

【0017】

・ (C) 成分

(C) 成分は、(A) 成分と (B) 成分とがプレバーク時に熱により架橋して基板全面にアルカリ不溶化レジスト層を形成するので、露光部で露光により酸を発生させ、該酸により該架橋を分解し、該不溶化したレジスト層をアルカリ可溶へ変化させる機能を有するものであればよい。

そのような機能を有する放射線の照射により酸を発生する化合物とは、化学増幅型レジストに用いられるいわゆる酸発生剤であり、これまで多数のものが提案されており、これらの中から任意に選択して用いればよい。

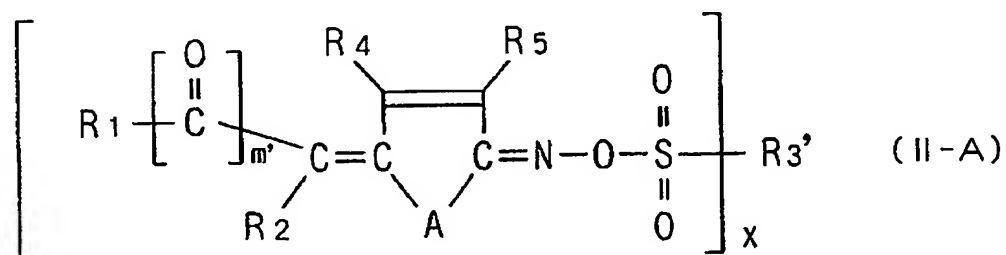
LCDの製造では、g線、h線、i線の共存する紫外線が用いられるので、これらのうち、このような紫外線の照射を受け、酸発生効率の高い化合物が好ましい。また、解像度を向上させるためには、波長の短いi線が好ましく利用されるので、特に、i線露光に対する酸発生効率の高い化合物が好ましい。

【0018】

(C) 成分としては、例えば以下のような化合物が、i線露光に対する酸発生効率が高いことから、好ましく用いられる。

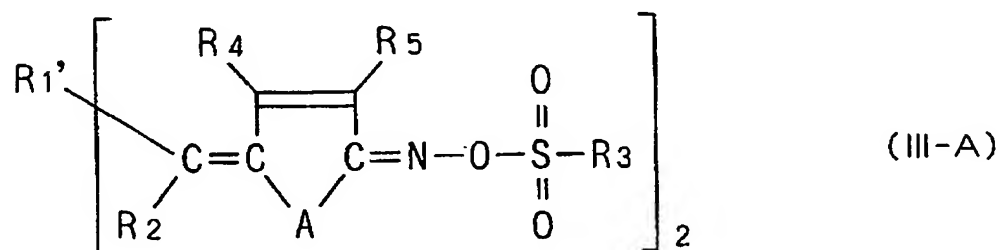
【0019】

【化9】



【0020】

【化10】

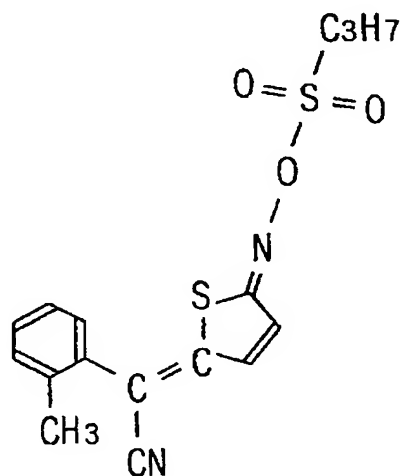


【0021】

(式中、 m' は0又は1； X は1又は2； R_1 は、1又はそれ以上の C_1-C_{12} アルキル基が置換していてもよいフェニル基、ヘテロアリール基等、又は、 m' が0の場合はさらに C_2-C_6 アルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、CN等； R_1' は C_2-C_{12} アルキレン基等； R_2 は R_1 と同義等； R_3 は C_1-C_{18} アルキル基等； R_3' は、 $X=1$ のとき R_3 と同義等、 $X=2$ のとき C_2-C_{12} アルキレン基、フェニレン基等； R_4 、 R_5 は独立に水素原子、ハロゲン、 C_1-C_6 アルキル基等； A はS、O、 NR_6 等； R_6 は水素原子、フェニル基等を示す。)で表される化合物(USP 6004724)。具体的には、例えば下記式で表されるチオレン含有オキシムスルホネートなどが挙げられる。

【0022】

【化11】

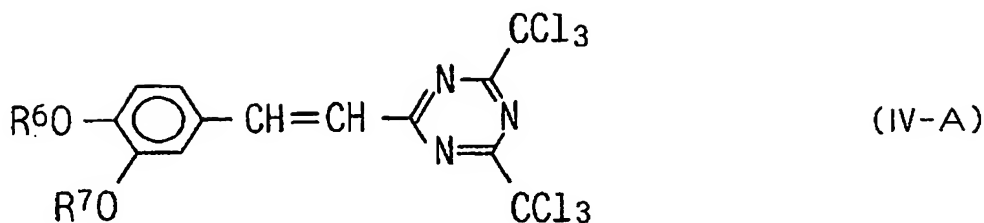


【0023】

また、下記式(IV-A)

【0024】

【化12】



【0025】

(式中、R⁶、R⁷は、それぞれ炭素数1～3のアルキル基を示す。)で表されるビス(トリクロロメチル)トリアジン化合物、又は、該化合物(IV-A)と下記式(V-A)

【0026】

【化13】



【0027】

(式中、Zは、4-アルコキシフェニル基等を示す。)で表されるビス(トリクロロメチル)トリアジン化合物とを組み合わせたもの(特開平6-289614号公報、特開平7-134412号公報)。

トリアジン化合物(IV-A)としては、具体的には、例えば2-[2-(3,4-ジメトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-メトキシ-4-エトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-メトキシ-4-プロポキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-エトキシ-4-メトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3,4-ジエトキシフェニル)エテニル]-

4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(3-エトキシ-4-プロポキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(3-プロポキシ-4-メトキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(3-プロポキシ-4-エトキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(3, 4-ジプロポキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジンなどを挙げることができる。これらのトリアジン化合物は単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

一方、前記トリアジン化合物(IV-A)と所望に応じて組み合わせ用いられる前記トリアジン化合物(V-A)としては、例えば2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-エトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-プロポキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ブトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-エトキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-プロポキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ブトキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシ-6-カルボキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシ-6-ヒドロキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(2-フリル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(5-メチル-2-フリル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(5-エチル-2-フリル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-(5-プロピル-2-フリル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-

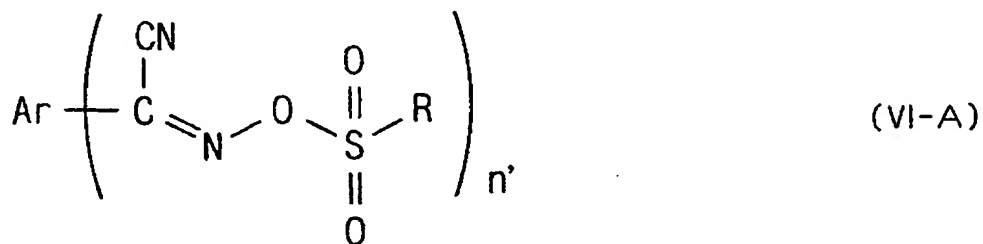
トリアジン、2-[2-(3,5-ジメトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-メトキシ-5-エトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-メトキシ-5-プロポキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-エトキシ-5-メトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3,5-ジエトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-エトキシ-5-プロポキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-プロポキシ-5-メトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-プロポキシ-5-エトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3,5-ジプロポキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(3,4-メチレンジオキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3,4-メチレンジオキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジンなどが挙げられる。これらのトリアジン化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0028】

また、下記式(VI-A)

【0029】

【化1.4】

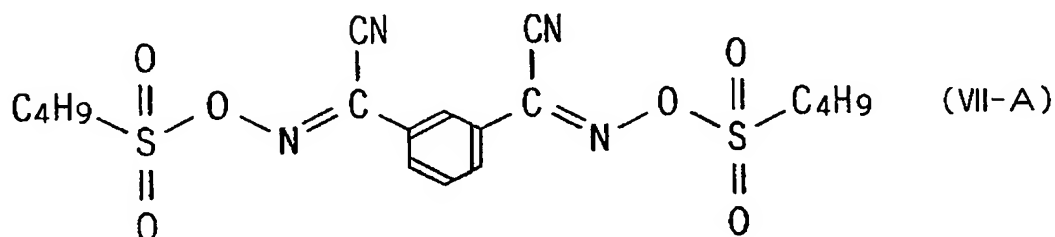


【0030】

(式中、Arは置換又は未置換のフェニル基、ナフチル基；RはC₁～C₉のアルキル基；n'は2又は3の整数を示す。)で表される化合物を挙げることができる。これらの化合物は単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。以上例示した化合物の中でも、特に、[化11]で表される化合物および下記式(VII-A)で表される化合物は、i線に対する酸発生効率に優れるため、好ましく用いられる。

【0031】

【化15】



【0032】

(C)成分の配合量は、(A)成分100質量部に対し、1～30質量部、特に1～20質量部が好ましい。

【0033】

(D)成分

本発明の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物においては、引置き安定性を高めるために、(D)成分として、塩基性化合物(好ましくはアミン類)を配合することが好ましい。

当該化合物としては、レジスト組成物に対する相容性を有するものであれば良く、特に制限されるものではないが、例えば特開平9-6001号公報に記載の化合物等を挙げることができる。

中でも、3級アミンが好ましく、特に、トリ-n-ペンチルアミン、メチルジ-n-オクチルアミン、トリ-n-デシルアミン、トリベンジルアミン、N,N-ジシクロヘキシルメチルアミン等の比較的嵩高いアミン(d1)は、上記の引置き安定性を高める効果を有するのみでなく、レジスト組成物中の経時的な酸

の生成を抑え、レジスト溶液としての保存安定性を向上させる効果をも有するので好適である。

(D) 成分は 1 種または 2 種以上の混合して用いることができる。

(D) 成分は、樹脂固形分 100 質量部に対して 0.01～5.0 質量部、特に 0.1～1.0 質量部の範囲で配合することが、効果の点から好ましい。

【0034】

・有機溶剤

有機溶剤としては、化学増幅型のポジ型ホトレジスト組成物に用いられるものであれば、特に限定せずに用いることができる。

例えば、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート（例えばプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）等）、乳酸エステル（例えば乳酸エチル等）等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、あるいはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテル等の多価アルコール類およびその誘導体；

ジオキサンのような環式エーテル類；等の非エステル系溶剤が挙げられる。

【0035】

なおエステル系溶剤は、有機カルボン酸とアルコールとの反応生成物であることから、遊離酸である有機カルボン酸を含有する。そのため、前記の（d1）成分を配合しないレジスト組成物、または後述の保存安定剤を配合しないレジスト組成物においては、そのような遊離酸を含有しない非エステル系溶剤を選択することが好ましく、特にケトン類（ケトン系の溶剤）は好ましい。中でも 2-ヘプタノンは、塗膜性、（C）成分の溶解性の点からも好適である。

なお、エステル系溶剤も非エステル系溶剤も、ともに経時的に分解して酸を副生成するが、前記（d1）成分の存在下、あるいは後述の保存安定剤の存在下においては、当該分解反応は抑制される。特にエステル系溶剤においてはその効果が顕著であり、当該（d1）成分、保存安定剤の存在下においては、むしろエス

テル系溶剤が好ましく、特に P G M E A は好適である。

なお、上記分解により副生成する酸成分としては、例えば 2-ヘプタノンの場合、蟻酸、酢酸、プロピオン酸等を生じることが確認されている。

【0036】

有機溶剤は 1 種または 2 種以上混合して用いることができる。

特に限定するものではないが、有機溶剤は、固形分の濃度が 20～50 質量%、好ましくは 25～45 質量%となる配合量で用いると、塗布性の点から好ましい。

【0037】

本発明の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物には、この他、必要に応じて以下の様な保存安定剤を配合すると好ましい。

当該保存安定剤としては、溶剤の分解反応を抑制する作用を有するものであれば特に限定されず、例えば、特開昭 58-194834 号公報に記載されているような酸化防止剤を挙げることができる。酸化防止剤としてはフェノール系化合物とアミン系化合物が知られているが、特にフェノール系化合物が好ましく、中でも 2,6-ジ(tert-ブチル)-p-クレゾール及びその誘導体が、エステル系溶剤、ケトン系溶剤の劣化に対して有効であり、商業的に入手可能、かつ安価であって、さらに保存安定効果に優れる点で好ましい。特にプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、2-ヘプタノンに対する劣化防止効果に極めて優れる。

配合量は、樹脂固形分 100 質量部に対して 0.01～3 質量部、特に 0.1～1.0 質量部の範囲であることが好ましい。

【0038】

また、本発明の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて相容性のある添加物、例えばレジスト膜の性能などを改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、界面活性剤、現像した像をより一層可視的にするための着色料、より増感効果を向上させるための増感剤やハレーション防止用染料、密着性向上剤などの慣用の添加物を含有させることができる。

【0039】

(レジストパターンの形成方法)

以下に、レジストパターンの好適な形成方法の一例を示す。

まず、上述の本発明のポジ型ホトレジスト組成物を、スピナー等で基板に塗布して塗膜を形成する。基板としてはシリコン基板、ガラス基板等が好ましい。

ついで、この塗膜が形成された基板を例えば加熱処理（プリベーク）して残存溶媒を除去し、レジスト被膜を形成する。

さらに、前記レジスト被膜に対し、マスクパターンが描かれたマスク（レチクル）を用いて選択的露光を行う。

光源としては、微細なパターンを形成するために i 線（365 nm）、またはそれよりも短波長な光源を用いることが好ましい。

次いで、選択的露光後のレジスト被膜に対し、加熱処理（ポストエクスポージャーベーク：PEB）を施す。

前記PEB後のレジスト被膜に対し、現像液、例えば1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ水溶液を用いた現像処理を施すと、露光部分が溶解除去され、レジストパターンが形成される。

さらに、レジストパターン表面に残った現像液を純水などのリンス液で洗い落とすことによりレジストパターンを形成できる。

本発明の組成物は、高耐熱性に特に優れることから、膜厚1.5～7.0 μmの厚膜プロセスに好適である。

【0040】

本発明の化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物は、高感度、高耐熱性及び高解像性（高コントラスト）であって、波うち現象を抑制できる。

また、焦点深度幅特性も良好であり、リニアリティも良好である。

そのため、この化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物は、各種用途に対して良好な特性を有することはもちろん、特に高耐熱、高感度が求められる厚膜レジスト（例えば膜厚1.5～7.0 μm）の分野に好適に用いることができる。また、さらにリニアリティが良好であるため、システムLCDの分野にも好適に用いることができる。

【0041】

【実施例】

(実施例 1)

スチレン構成単位／ヒドロキシスチレン構成単位＝10／90（モル％）、 M_w 2500のポリヒドロキシスチレン系樹脂溶液の固形分に対し、(B)成分としてシクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルを25質量％、(C)成分として上記式(VII-A)で表される酸発生剤を5質量％、(D)成分としてトリ-n-デシルアミンを0.28質量％、 γ -ブチロラクトンを5質量％配合し、上記各種成分を2-ヘプタノンに溶解し、35質量％になるように調整した後、ろ過してレジスト組成物を調製した。

かかるレジスト組成物について以下の項目について評価した。結果を表1に示した。

【0042】

(実施例 2)

スチレン構成単位／ヒドロキシスチレン構成単位＝15／85（モル％）、 M_w 4000のポリヒドロキシスチレン系樹脂溶液の固形分に対し、(B)成分としてシクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルを10質量％、(C)成分として上記式(VII-A)で表される酸発生剤を2質量％、(D)成分としてトリ-n-デシルアミンを0.28質量％、 γ -ブチロラクトンを5質量％配合し、上記各種成分を2-ヘプタノンに溶解し、35質量％になるように調整した後、ろ過してレジスト組成物を調製した。

かかるレジスト組成物について以下の項目について評価した。結果を表1に示した。

【0043】

(1) 感度評価：試料をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、これをホットプレート上で140℃、90秒間乾燥（プリバーク）して膜厚1.5 μ mのレジスト膜を得た。この膜にL&S（ラインアンドスペース）が1：1の1.5 μ mレジストパターン対応のマスク（レチクル）を介して、縮小投影露光装置NSR-2205i14E（ニコン社製、NA＝0.57）を用いて選択的露

光を行った。140℃、90秒間のPEB（露光後加熱）処理を行い、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃にて60秒間現像し、30秒間水洗して乾燥した。

1. 5 μ mレジストパターンのラインアンドスペース幅が1:1に形成される露光時間を感度としてミリsec. (ms) 単位で表した (Eop露光量)。

【0044】

(2) 波うち現象評価：前記レジストパターンについて、測長SEM（製品名『S8840』；日立製作所社製）にて、1.5 μ mのL&Sレジストパターンの上部からの断面形状を観察し、波うち現象が見られなかったものを○、見られたものを×として表した。

【0045】

(3) 焦点深度幅測定 (DOF)

前記感度評価で得られたEop〔マスクパターンの設定寸法（線幅1.5 μ m、L&Sレジストパターンが1:1）が忠実に再現されるのに要する露光量〕を基準露光量とし、その露光量において、焦点を適宜上下にずらし、露光、現像を行って得られたL&S（線幅1.5 μ m、L&Sレジストパターンが1:1）の断面形状のSEM写真（断面SEM（製品名『S4000』；日立製作所社製））の観察を行った。そのSEM写真より1.5 μ mの矩形のレジストパターンが設定寸法の±10%の範囲で得られる焦点のずれの最大値 (μ m) を焦点深度幅特性とした。

【0046】

(4) 耐熱性試験

前記感度試験で得られた露光量 (Eop) を用いて、同様にして1.5 μ m L&Sレジストパターンを形成し、これに対して140℃、300秒間加熱処理を行い、断面SEM（製品名『S4000』；日立製作所社製）を用いて断面形状を観察した。レジストパターンの変形がほとんど見られなかったものを○、シュリンクしたものを×として表した。

(5) 解像性評価

前記Eop露光量における限界解像度で示した。

【0047】

(比較例1)

ノボラック-ナフトキノンのi線用ポジ型ホトレジスト組成物である『THMR-iP5800 BE』（製品名：東京応化工業社製）について、実施例1と同様にして評価した。

【0048】

(比較例2)

(A)成分としてポリヒドロキシスチレンホモポリマー（質量平均分子量2500）を用いた以外は、実施例1と同様にしてレジスト組成物を製造し、評価した。

【0049】

(比較例3)

(A)成分として下記ノボラック樹脂（質量平均分子量5000、分散度（ M_w/M_n ）1.0）を用いた以外は、実施例1と同様にしてレジスト組成物を製造し、評価した。なお M_n は数平均分子量である。

m-クレゾール/p-クレゾール=40/60（モル比）の混合フェノール類と、ホルムアルデヒド/サリチルアルデヒド=1/0.3（モル比）の混合アルデヒド類とを用いて常法により縮重合反応を行って得られたノボラック樹脂。

【0050】

【表1】

	波うち現象評価	感度(ms)	DOF(μm)	耐熱性	解像性(μm)
実施例1	○	300	>4.8	○	0.6
実施例2	○	260	>4.8	○	0.6
比較例1	○	320	4.5	×	0.6
比較例2	×	300	>4.8	○	0.7
比較例3	○	300	4.2	○	0.6

【0051】

本発明に係る実施例においては、波うち現象が抑制され、高感度、高耐熱、高解像性で、焦点深度幅も優れる結果となった。

【 0 0 5 2 】

【発明の効果】

以上説明したように本発明においては、高感度、高耐熱性及び高解像性（高コントラスト）であって、波うち現象を抑制できる化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物およびレジストパターンの形成方法を提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度、高耐熱性及び高解像性（高コントラスト）であって、波うち現象を抑制できる化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物およびレジストパターンの形成方法を提供する。

【解決手段】 （A）ヒドロキシスチレン系構成単位（a 1）と、スチレン系構成単位（a 2）とを含むアルカリ可溶性樹脂と、（B）架橋剤、（C）酸発生剤、および有機溶剤、を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物とこれを用いたレジストパターン形成方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号 特願 2003-144700
受付番号 50300850814
書類名 特許願
担当官 鎌田 矩規 8045
作成日 平成15年 6月10日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000220239
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代理人】

申請人
【識別番号】 100106909
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3-23-3 ORビル
【氏名又は名称】 棚井 澄雄

【代理人】

【識別番号】 100064908
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル
志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル
志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル
志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100106057
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル
志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】 柳井 則子

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 4 4 7 0 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 2 0 2 3 9]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地

氏 名 東京応化工業株式会社